

Elimination du glyoxal et de l'acide glyoxylique par filtration sur charbon actif en grains

Mécanismes mis en jeu

AF

Elimination of glyoxal and glyoxylic acid
by granular activated carbon filtration
Mechanisms involved

M. JARRET*, A. BERMOND*, C.J. DUCAUZE*

Résumé

Du glyoxal et de l'acide glyoxylique sont formés lors de l'ozonation de molécules insaturées en solution aqueuse.

Le comportement de ces 2 produits a été étudié au cours de la filtration à 5 m.h⁻¹ sur 4 colonnes remplies de charbon actif en grains, alimentées par une eau ozonée enrichie à 2 mg.l⁻¹ de glyoxal (C), à 100 mg.l⁻¹ de glyoxal (B), à 2 mg.l⁻¹ d'acide glyoxylique (D), la quatrième colonne (A) servant de témoin. L'oxydabilité, la teneur en COD, en glyoxal et en acide glyoxylique ainsi que le pH ont été mesurés à l'entrée et à la sortie des filtres.

Dans les solutions concentrées utilisées pour le dopage, on a contrôlé la teneur en glyoxal par titrimétrie, méthode applicable de 0,3 à 3,0 g.l⁻¹. En solution diluée (de 0 à 9 mg.l⁻¹), on a dosé les composés carbonyles par colorimétrie après dérivatation par la 2,4-DNPH. On a mis ainsi en évidence qu'une solution diluée de glyoxal s'oxyde spontanément à 20°C et à la lumière, pour donner de l'acide glyoxylique et un autre produit, vraisemblablement du formaldéhyde. Un enrichissement en glyoxal est donc toujours accompagné d'un apport d'acide glyoxylique.

Nous avons montré qu'au cours de la filtration le glyoxal est éliminé à 85 % (C) et 19 % (B), l'acide glyoxylique à 58 % (C), 28 % (B) et 77 % (D). Parallèlement, une flore bactérienne adaptée, constituée principalement de souches Gram-négatif,

* Laboratoire de Chimie Analytique - Institut National Agronomique
Paris-Grignon - 16, rue Claude Bernard - 75231 Paris Cédex 05.

se développe sur le charbon ; son importance est fonction de la teneur de l'eau en carbone organique.

Des essais réalisés au laboratoire ont aussi montré que les 2 produits étudiés ne sont pas adsorbables sur le charbon, même vierge ; mais ils sont biodégradés en moins de 3 jours par les micro-organismes, libres ou fixés sur le charbon. Cette dégradation est moins rapide en présence de souches pures, les *Pseudomonas* restant toutefois les plus actifs.

Mots clés : *filtration biologique, charbon actif en grains, adsorption, biodégradation, glyoxal, acide glyoxylique.*

Summary

Glyoxal and glyoxylic acid are small organic compounds : they appear during the ozonization of many insaturated molecules in aqueous solution.

Behaviour of these two products through GAC-filtration, with a velocity of 5 m.h^{-1} , has been studied on a pilot plan (figure 1) : four activated carbon filters (A, B, C, D) are parallel feeded with clarified-ozonized water ; enrichments with glyoxal (100 mg.l^{-1} and 2 mg.l^{-1}) are made at the top of B - and C - columns respectively ; enrichment with glyoxylic acid (2 mg.l^{-1}) is made at the top of the D-column ; the fourth column (A) serves as reference. For 7 months, oxidizability by KMnO_4 , in hot acidic medium and pH have been daily measured in waters before and after GAC-filtration (table 3) ; DOC, glyoxal and glyoxylic acid contents have been determined only for 8 days (table 2).

Glyoxal content in concentrated solutions used for these enrichments is evaluated by titrimetry ; this method based upon the CANNIZARO'S reaction is applicable from 0.3 to 3.0 g.l^{-1} . But, in dilute aqueous solutions, carbonyls are measured by colorimetry at 575 and 460 nm after derivation with 2,4-dinitrophenylhydrazine. We have shown that glyoxal in dilute aqueous solution kept at 20°C in light is spontaneously oxidized into glyoxylic acid and probably formaldehyde ; the rate of degradation is of 8 % by day. That's why glyoxylic acid is always present in glyoxal solutions used for the enrichments.

These enrichments increase oxidizability and DOC content (tables 2 and 3), but modify little or none pH values. The GAC-filtration diminishes glyoxal content of 19 % (B), or 23 % (C) and glyoxylic acid content of 23 % (B), 58 % (C) and 77 % (D). Number of bacteria on the GAC depends also of the DOC content and increases with it (table 6) but it does not vary with depth (table 5) ; these microorganisms are principally Gram-négatif but some strains seem to appear with the enrichments (*Pseudomonads*, *Flavobacterium*) (tables 4 and 7).

Laboratory tests show that these compounds are very little adsorbable even on virgin GAC ; but they are easily degraded in less than 3 days by the adapted bacteria free or fixed on the GAC (figures 2, 3, 4). However, this degradation is slower in presence of pure strains (table 8) ; *Pseudomonads*

seem to be the most effective. But non adapted bacteria are also able to degrade partially these compounds (table 9).

Key-words : biological filtration, granular activated carbon, adsorption, biodegradation, glyoxal, glyoxylic acid.

INTRODUCTION

La matière organique dissoute dans une eau de rivière est essentiellement constituée de macromolécules : acides humiques ou fulviques (SONTHEIMER, 1976 ; REUTER et PERDUE, 1977 ; MEYBECK, 1985). Son ozonation conduit à des molécules de plus petite taille, plus oxydées, plus facilement biodégradables, mais moins bien adsorbées sur charbon actif (RICHARD, 1978 ; BENEDEK, 1979 ; FIESSINGER, 1979, 1981 ; SUFFET, 1980). Parmi elles se trouvent le glyoxal et l'acide glyoxylique (YAMADA et SAMIYA, 1980), produits formés majoritairement lors de l'ozonation de nombreuses molécules insaturées, comme le phénol (GOULD et WEBER, 1976 ; YAMATO *et al.*, 1979 ; JARRET, 1982) ou l'acide trans,trans-muconique (GILBERT, 1980), si le traitement appliqué correspond à un taux d'ozone résiduel de $0,4 \text{ g.m}^{-3}$ au bout de 10 minutes. Le glyoxal provient directement de la rupture de doubles liaisons non substituées ; c'est un produit volatil, soluble dans l'eau, peu toxique (LÖSCH, 1976 ; GUETTE *et al.*, 1982) mais assez instable et réducteur (MATTIODA *et al.*, 1982). L'acide glyoxylique, composé très polaire et peu toxique (DOCKNER, 1976), provient quant à lui de la rupture de doubles liaisons hydroxylées en α ; moins réactif vis-à-vis de l'ozone que le glyoxal, il a tendance à s'accumuler dans le milieu (GILBERT, 1973).

Nous avons montré (JARRET, 1982 ; JARRET *et al.*, 1982) que le glyoxal, à des teneurs d'environ $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$, était totalement éliminé sur un filtre à charbon actif à l'équilibre fonctionnant à une vitesse comprise entre 2 et 5 m.h^{-1} . Par contre, l'élimination de l'acide glyoxylique, pour des teneurs comprises entre $0,1$ et $0,6 \text{ mg.l}^{-1}$, dépendait à la fois de la nature du charbon et de la vitesse de filtration ; elle variait entre 0 et 96 %. Il nous a donc paru intéressant, pour essayer de préciser les mécanismes d'élimination mis en jeu, d'étudier le comportement de ces 2 composés sur un filtre à l'équilibre. Pour des raisons analytiques, ceci impliquait de travailler à des concentrations plus élevées et il a donc fallu enrichir l'eau alimentant le filtre en glyoxal et en acide glyoxylique.

On sait qu'au cours de la filtration, les composés organiques sont éliminés, selon leur nature, par adsorption sur le charbon et/ou par biodégradation, en présence d'une microflore adaptée se trouvant sur le support (FIESSINGER, 1979, 1981 ; SUFFET, 1980). Le but est de connaître la part de chacun de ces mécanismes physique et/ou biologique dans l'élimination. A cette fin, nous avons voulu suivre le devenir du glyoxal et de l'acide glyoxylique sur le filtre d'un simulateur, puis confronter les résultats obtenus à des essais d'adsorption et de biodégradation réalisés au laboratoire sur le même charbon.

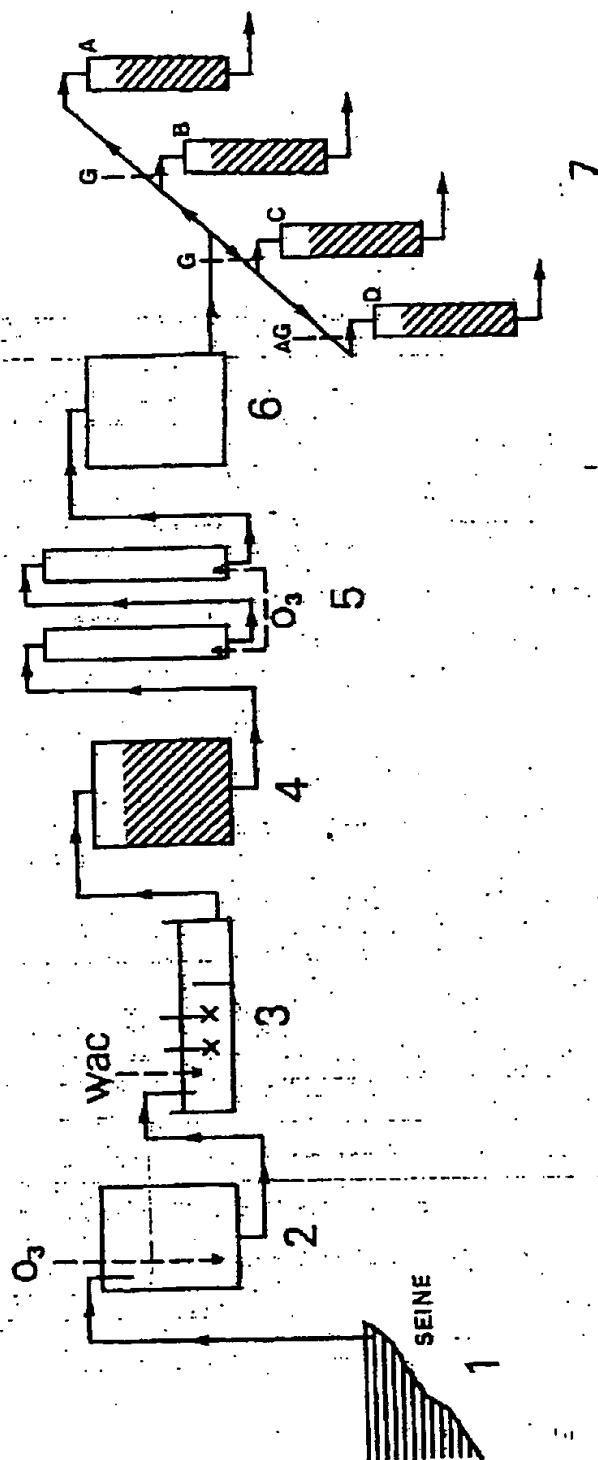


Figure 1

Schéma du simulateur installé à Choisy-le-Roi (France)

- 1 eau de rivière brute ; débit de $23 \text{ à } 260 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; temp. : de $11,1$ à $27,0^\circ\text{C}$
 - 2 préozonation : de 0 à $1,03 \text{ g O}_3 \cdot \text{m}^{-3}$
 - 3 coagulation - floculation - décantation : $V : 0,8 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$; WAC (polychlorure d'alumine) : de 30 à $55 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$
 - 4 filtration sur sable : $H : 1 \text{ m}$, $V : 5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$
 - 5 ozonation : de $0,81$ à $1,90 \text{ g O}_3 \cdot \text{m}^{-3}$; air/eau : $0,12$; 0 ; résiduel : de $0,30$ à $1,08 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$; $t : 10 \text{ min}$.
 - 6 réservoir.
 - 7 filtres à CAG : $H : 1 \text{ m}$; $\phi : 75 \text{ mm}$; $V : 5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$; charbon mésoporeux Picabiol H120 ; $t : 12 \text{ min}$; débit : $25 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$
- A : témoin
 B : concentration théorique en glyoxal de $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (solution-mère à $9,75 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, avec un débit de $340 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$)
 C : concentration théorique en glyoxal de $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (solution-mère à $0,25 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, avec un débit de $270 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$)
 D : concentration théorique en acide glyoxylique de $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (solution-mère à $0,25 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, avec un débit de $300 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$)

Scheme of the pilot plant at Choisy-le-Roi (France)

- 1 raw river water : flow-rate : $23 - 260 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; temp : $11,1 - 27,0^\circ\text{C}$
 - 2 preozonation : $0 - 1,03 \text{ g O}_3 \cdot \text{m}^{-3}$
 - 3 coagulation - floculation - decantation : $V : 0,8 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$; WAC (aluminium polychlorure) : $30-50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$
 - 4 sand-filtration : $H : 1 \text{ m}$; $V : 5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$
 - 5 ozonation : $0,81-1,90 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$; air/water : $0,12$; 0 ; residual : $0,30 - 1,08 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$; $t : 10 \text{ min}$.
 - 6 tank
 - 7 CAG-filtration : $H : 1 \text{ m}$, $\phi : 75 \text{ mm}$; $V : 5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$, mesoporous activated carbon Picabiol H120
 flow-rate : $25 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$
 $t : 12 \text{ min}$.
- A : reference column.
 B : theoretical glyoxal concentration : $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (stock solution at $9,75 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$; flow-rate : $340 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$).
 C : theoretical glyoxal concentration : $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (stock solution at $0,25 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$; flow-rate : $270 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$).
 D : theoretical glyoxylic acid concentration : $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (stock solution at $0,25 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$; flow-rate : $300 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$).

MATÉRIEL ET MÉTHODES

■ Essais sur le simulateur

Sur un simulateur installé à Choisy-le-Roi (*figure 1*), quatre filtres à charbon actif en grains (charbon mésoporeux Picabiol de PICA ; hauteur de couche : 1 m ; diamètre interne des colonnes : 75 mm) - notés A, B, C, D - sont montés en parallèle et alimentés en continu avec de l'eau de Seine clarifiée puis ozonée. La vitesse de filtration est de 5 m.h^{-1} et le temps de contact de 12 minutes. Les filtres sont protégés de la lumière afin de prévenir le développement algal au sein du charbon. On les a laissés fonctionner 15 jours avant le début des essais pour qu'ils soient en équilibre avec la matière organique de l'eau etensemencés par les micro-organismes saprophytes. Puis, au moyen d'une pompe péristaltique GILSON à 4 voies, on a effectué un enrichissement de l'eau :

- en glyoxal, pour que l'eau alimentant la colonne B ait une teneur de 100 mg.l^{-1} ;
- en glyoxal, de façon à obtenir une concentration de 2 mg.l^{-1} dans l'eau alimentant la colonne C ;
- en acide glyoxylique, pour que l'eau alimentant la colonne D ait une teneur de 2 mg.l^{-1} ;
- la colonne A est utilisée comme témoin.

Les solutions de glyoxal étant peu stables, on prépare chaque jour une solution fraîche à partir d'une solution aqueuse commerciale à 30 ou 40 % V/V MERCK p.a. Elle est titrée puis conservée à 4°C à l'obscurité. La solution d'acide glyoxylique est également préparée chaque jour à partir de produit cristallisé anhydre MERCK p.a. et conservée dans les mêmes conditions.

Chaque jour ou presque, on a déterminé à l'entrée et à la sortie des 4 colonnes, durant 7 mois : le pH (pH-mètre TACUSSEL) et l'oxydabilité à chaud au KMnO_4 en milieu acide (AFNOR, 1983). La teneur en carbone organique dissous (analyseur BECKMAN), ainsi que la teneur en glyoxal et en acide glyoxylique n'ont été mesurées que sur 8 prélèvements, ceci en vue d'étudier des corrélations éventuelles entre ces différents paramètres physico-chimiques.

Par ailleurs, on a effectué des prélèvements de charbon sur les filtres à 3 niveaux, situés respectivement à 25, 50 et 75 cm de la surface, en vue de dénombrer et d'identifier les micro-organismes présents.

■ Analyse chimique des solutions (voir annexe 1)

Les solutions de glyoxal concentrées utilisées pour les enrichissements sont titrées à l'aide de la méthode de SALOMAA (1956a et b) basée sur la réaction de CANNIZARO. Elle permet de doser jusqu'à 0,3 g de produit par litre.

Par contre, les teneurs en glyoxal et en acide glyoxylique des eaux prélevées à l'entrée et à la sortie des colonnes sont trop faibles pour être dosées par titrimétrie. Nous avons donc choisi une méthode colorimétrique applicable à des concentrations comprises entre 0 et 9 mg.l^{-1} (LAPPIN et CLARCK, 1951 ; WELLS, 1966 ; SANDERS et SCHUBERT, 1971) :

elle est basée sur la formation d'un complexe coloré caractéristique avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine en milieu acide. Dans ces conditions le glyoxal donnant un dérivé violacé absorbant à 575 nm et l'acide glyoxylique un dérivé brun-roux absorbant à 460 nm, la lecture est faite à ces 2 longueurs d'onde sur un spectrophotomètre UV-Visible BECKMAN D25. L'erreur de mesure est de $\pm 0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ pour le glyoxal et de $\pm 0,9 \text{ mg.l}^{-1}$ pour l'acide glyoxylique.

Nous avons étudié la stabilité de solutions aqueuses de glyoxal et d'acide glyoxylique : la concentration de ces solutions a été suivie par colorimétrie durant une dizaine de jours. Une solution commerciale de glyoxal à 30 % V/V, conservée durant 4 mois au réfrigérateur, ne contient plus que 66 % du produit de départ : de l'acide glyoxylique et sans doute du formaldéhyde, dont le dérivé absorbe à 430 nm, se sont formés. Une solution diluée de glyoxal à 100 mg.l^{-1} , conservée à 20°C et à la lumière perd chaque jour 8 % de son titre initial. Dans les mêmes conditions, une solution diluée d'acide glyoxylique à 100 mg.l^{-1} s'appauvrit également avec apparition de formaldéhyde.

■ Analyse bactériologique

Nous avons mis au point une technique pour décrocher les micro-organismes du charbon. Une étude préliminaire (tableau 1), nous a

Tableau 1

Choix des conditions expérimentales pour dénombrer les bactéries viables présentes dans le filtre témoin A, après 2 semaines de fonctionnement. Les résultats sont donnés en millions de cellules par gramme de charbon

Table 1

Choice of the experimental conditions in the aim of counting the viable bacteria growing on the reference filter A, after 2 weeks of working. Results are given in millions of cells by gramme of activated carbon

Distance de point de prélèvement de l'échantillon à la surface de la colonne	Mode d'ensemencement des plaques de gélose	1 gramme de charbon mis en suspension dans 9 ml de pyrophosphate 0,1 %		1 gramme de charbon mis en suspension dans 9 ml de NaCl 0,5 M	
		milieu gélosé trypticase-soja dilué		milieu gélosé trypticase-soja dilué	
		4 fois	20 fois	4 fois	20 fois
25 cm	en surface	2,4	2,2	2,5	2,0
	dans la masse	3,0	2,0	1,5	1,1
50 cm	en surface	2,0	1,6	2,0	0,7
	dans la masse	1,4	0,7	0,06	0
75 cm	en surface	2,0	9,0	1,6	1,0
	dans la masse	0,7	0,002	0	0,02

conduit à choisir les conditions suivantes : on met en suspension 1 gramme de charbon dans 9 ml de pyrophosphate à 0,1 % et on agite durant 15 minutes. Les germes viables sont ensuite dénombrés dans ces surnageants dilués de 1 à 10^8 fois par le pyrophosphate. On ensemence en surface des plaques de gélose, réalisées avec un milieu trypticase-soja dilué 4 fois. La lecture est effectuée après une incubation de 3 jours à 20°C. Les souches, purifiées par des repiquages successifs, ont été enfin identifiées d'après la classification du *Bergey's manual of determinative bacteriology* (1974).

■ Tests au laboratoire

Une première série d'essais a tout d'abord été réalisée pour suivre l'adsorption et la biodégradation du glyoxal et de l'acide glyoxylique : la concentration des solutions utilisées est de 100 mg.l^{-1} , comme sur la colonne B du simulateur.

Une solution mère du glyoxal à environ 1 g.l^{-1} a été préparée, titrée par la méthode de SALOMAA puis diluée 10 fois avec un milieu minéral fournissant les oligoéléments nécessaires à la croissance des micro-organismes ; on la répartit ensuite stérilement par 200 ml dans des erlens de 500 ml. L'un est ensemencé avec un gramme de charbon provenant du filtre B du simulateur (CE), un autre par un inoculum de 1 ml (I) formé par les bactéries décrochées de 1 gramme de charbon. On prépare également des essais-témoins, l'un avec le même charbon mais vierge (CV) et l'autre sans charbon (T). Puis on incube toutes ces solutions à 20°C et à l'obscurité, les erlens étant bouchés mais agités et aérés chaque jour. Durant 8 jours, on effectue un prélèvement quotidien de 25 ml pour suivre l'évolution :

- de la turbidité, par une mesure de l'absorbance à 720 nm, directement liée au développement des micro-organismes ;
- et, après filtration à $0,22 \mu\text{m}$:
- de la teneur en carbone organique dissous ;
- de la teneur en glyoxal et en acide glyoxylique, par colorimétrie.

On a aussi effectué des dénombrements de germes viables au début et à la fin de l'incubation, en utilisant la technique décrite précédemment.

Enfin, on a séparé et dosé les composés carbonylés présents dans les solutions après 8 jours d'incubation : ces derniers étant préalablement dérivés en 2,4-dinitrophénylhydrazones, absorbant à 340 nm (JARRET *et al.*, 1983), séparation et dosage sont effectués par HPLC en phase inversée.

Deux autres séries d'essais, basées sur le même principe, ont été ensuite réalisées en utilisant comme inoculum d'une part du charbon prélevé à différentes hauteurs dans la colonne-témoin A et dans la colonne B ; des souches purifiées ont été utilisées d'autre part. Dans ce cas, les solutions utilisées étaient à 500 mg.l^{-1} environ en glyoxal.

- Effets d'un enrichissement des eaux en glyoxal et en acide glyoxylique sur les paramètres physico-chimiques mesurés (tableaux 2 et 3)

Les teneurs en glyoxal et en acide glyoxylique des eaux de la colonne A ne figurent pas dans le tableau 2, les mesures étant trop imprécises aux niveaux de concentrations rencontrées. Toutefois, nous avons pu

Teneur en COD, en glyoxal (G), en acide glyoxylique (AG), oxydabilité (OX) et pH des eaux avant (E) et après (S) filtration sur CAG (pour 8 prélèvements effectués en parallèle). Valeurs moyennes ; écarts-types entre parenthèses

DOC, glyoxal (G) and glyoxylic acid (AG) content, oxidizability (OX) and pH in waters before (E) and after (S) GAC-filtration :
for 8 parallel prelevements,
we have given average values and standard-deviations between brackets

Colonne A			Colonne B		Colonne C		Colonne D	
Enrichissement	Témoïn néant		glyoxal 100 mg.l ⁻¹		glyoxal 2 mg.l ⁻¹		acide glyoxylique 2 mg.l ⁻¹	
COD mg.l ⁻¹								
E	2,03	(0,16)	39,81	(9,20)	3,00	(0,29)	2,81	(0,28)
S	1,65	(0,12)	22,47	(5,27)	1,81	(0,11)	1,73	(0,14)
$\Delta = E - S$	0,38	(0,20)	17,35	(11,40)	1,19	(0,28)	1,09	(0,24)
$\Delta b = \frac{\Delta}{E} \times 100$	18,1	(8,5)	40,3	(20,1)	38,9	(6,0)	38,1	(6,3)
S mg.l ⁻¹								
B			46,2	(17,0)	1,2	(0,4)		
S			39,7	(15,8)	0,2	(0,4)		
$\Delta = E - S$			6,4	(6,4)	1,0	(0,5)		
$\Delta b = \frac{\Delta}{E} \times 100$			18,6	(7,9)	85,3	(27,6)		
AG mg.l ⁻¹								
E			38,0	(14,2)	1,3	(0,5)	2,4	(0,6)
S			30,4	(11,3)	0,6	(0,4)	0,5	(0,6)
$\Delta = E - S$			7,6	(6,3)	0,8	(0,5)	1,9	(0,8)
$\Delta b = \frac{\Delta}{E} \times 100$			22,6	(15,0)	59,3	(29,1)	77,4	(23,3)
(G + AG)								
en %			81,4		30,6		28,0	
COD			117,4		14,1		10,1	
OX mg O ₂ .l ⁻¹								
E	1,08	(0,29)	5,31	(0,32)	1,36	(0,62)	1,64	(0,55)
S	0,79	(0,28)	4,34	(0,14)	1,16	(0,56)	1,14	(0,58)
$\Delta = E - S$	0,29	(0,20)	0,98	(0,15)	0,20	(0,31)	0,50	(0,46)
$\Delta b = \frac{\Delta}{E} \times 100$	26,6	(23,0)	17,6	(29,0)	12,6	(24,3)	25,3	(32,0)
pH								
E	7,408	(0,092)	7,410	(0,116)	7,436	(0,098)	7,506	(0,067)
S	7,506	(0,101)	7,133	(0,109)	7,480	(0,112)	7,426	(0,110)
$\Delta = E - S$	-0,099	(0,008)	0,278	(0,117)	-0,044	(0,080)	0,078	(0,059)

remarquer que l'acide glyoxylique, toujours présent dans l'eau ozonée qui alimente le filtre-témoin A, est partiellement éliminé lors de la filtration ; au contraire, le glyoxal n'est qu'accidentellement présent mais il est alors éliminé complètement par le filtre. La teneur en carbone organique est abaissée de 18 % et l'oxydabilité d'environ 23 % par cette filtration.

Sur la colonne B, les enrichissements en glyoxal s'accompagnent toujours, malgré les précautions prises, d'un apport d'acide glyoxylique, dans une proportion de 42 %. Le glyoxal ne pouvant pas être étudié à part, les interprétations vont être beaucoup plus délicates : c'est l'une des principales limites de cette étude et c'est pour cette raison que nous avons étudié le comportement de l'acide glyoxylique seul sur la colonne D. Ainsi, lorsqu'on prévoit théoriquement un enrichissement à 100 mg.l^{-1} de glyoxal pour l'eau entrant dans la colonne B, cette concentration n'est en fait que de $46,2 \text{ mg.l}^{-1}$, la teneur en acide glyoxylique étant alors de $38,0 \text{ mg.l}^{-1}$; un tel enrichissement multiplie par 20 la teneur en carbone de l'eau et par 8 son oxydabilité. Après 6 mois de fonctionnement, ce filtre à l'équilibre est capable d'éliminer 40 % du COD, soit 19 % du glyoxal et 23 % de l'acide glyoxylique ; l'oxydabilité est alors abaissée de 26 %. Il semblerait d'autre part que le pH diminue légèrement au cours de la filtration (voir tableau 3),

Tableau 3

Oxydabilité (OX) et pH des eaux avant (E)
et après (S) filtration sur CAG (ensemble des essais) :
valeurs moyennes, écarts-types entre parenthèses ;
pour la colonne D, entre crochets,
valeurs moyennes des essais correspondants sur la colonne-témoin

Table 3

Oxidizability (OX) and pH of waters before (E)
and after (S) GAC-filtration (all the experiments) :
we have given average values,
standard-deviations between brackets and for the D-column,
average values of the corresponding reference prelevements
between square brackets

		Colonne A	Colonne B	Colonne C	Colonne D
Enrichissement		témoin néant	glyoxal 100 mg.l^{-1}	glyoxal 2 mg.l^{-1}	acide glyoxylique 2 mg.l^{-1}
Nombre de prélèvements		129	127	132	43
OX $\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}$	E	1,08 (0,44)	8,90 (3,10)	1,44 (0,69)	1,55 (0,56)
	S	0,83 (0,34)	6,51 (2,54)	0,98 (0,57)	[1,07] 0,92 (0,42) [0,79]
	$\Delta = E - S$	0,25 (0,33)	2,40 (2,15)	0,46 (0,37)	0,64 (0,48) [0,28]
	$\Delta b = \frac{\Delta}{E} \times 100$	23,2 (22,7)	25,7 (18,4)	31,1 (21,8)	38,1 (25,0) [26,2]
pH	E	7,488 (0,194)	7,464 (0,195)	7,515 (0,195)	7,413 (0,099) [7,420]
	S	7,541 (0,179)	7,123 (0,327)	7,456 (0,221)	7,338 (0,121) [7,397]
	$\Delta = E - S$	-0,050 (0,108)	0,340 (0,198)	0,059 (0,117)	0,065 (0,096) [0,086]

ce qui pourrait s'interpréter en admettant qu'il y a formation d'acides carboxyliques.

Dans le cas d'un enrichissement théorique à 2 mg.l^{-1} (colonne C), c'est-à-dire en fait à $1,2 \text{ mg.l}^{-1}$ en glyoxal et à $1,3 \text{ mg.l}^{-1}$ en acide glyoxylique, les interprétations sont beaucoup plus délicates : en effet, la quantité d'acide glyoxylique présente dans l'eau ozonée avant son enrichissement n'est plus négligeable ; la quantité de produits ajoutés présente 30 % de la teneur en carbone et l'oxydabilité est augmentée de 27 %. Sur ce filtre, le COD est éliminé à 39 %, le glyoxal à 85 % et l'acide glyoxylique à 58 % ; l'oxydabilité est diminuée de 13 % ; le pH ne semble pas modifié.

Pour un enrichissement en acide glyoxylique à 2 mg.l^{-1} (colonne D), l'oxydabilité est augmentée de 52 % et la teneur en COD de 39 %. Sur le filtre on élimine alors 38 % du COD, 77 % de l'acide glyoxylique et l'oxydabilité diminue de 25 % ; le pH n'est pratiquement pas modifié.

■ Effets sur les paramètres microbiologiques

Au bout d'une quinzaine de jours de fonctionnement, une flore saprophyte s'est développée sur le filtre-témoin A. Elle est principalement constituée de *Pseudomonas* (Tableau 4), bactéries Gram-Négatif peu exigeantes quant à la nature de la matière organique présente.

Après un mois de fonctionnement, une flore bactérienne adaptée s'est aussi développée sur la colonne B. Le nombre de germes présents, pratiquement indépendant du point de prélèvement (tableau 5) augmente avec la durée de fonctionnement (tableau 6). Cette flore est principalement constituée de souches Gram-négatif *Pseudomonas* et *Flavobacterium* (tableau 7). On rencontre ces dernières, qui semblent bien apparaître avec le dopage, plutôt à la base du filtre. On note aussi l'apparition de souches potentiellement pathogènes (*Staphylococcus aureus*). Signalons toutefois que l'existence de symbioses entre certaines souches et la labilité d'autres rendent difficile leur identification.

Sur la colonne C, les effets constatés sont analogues, mais le nombre de germes présents est 10 fois plus faible (tableau 6).

L'influence d'un enrichissement en acide glyoxylique sur la microflore de la colonne D n'a pas été étudiée.

Mais, en définitive, ce qui est remarquable c'est l'important développement bactérien constaté sur les filtres après enrichissement des eaux d'entrée. Ceci semblerait indiquer que l'élimination des composés étudiés se fait essentiellement par voie biologique. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé un ensemble d'essais au laboratoire.

■ Tests d'adsorption et de biodégradation

Evolution des paramètres physico-chimiques et microbiologiques au cours du temps

L'évolution de la turbidité au cours de l'incubation est représentée sur la figure 2. Elle ne change pas dans la solution-témoin (T). Elle n'évolue que légèrement en présence de charbon vierge (CV) : peut-être faut-il mettre en cause une légère pulvérisation du charbon. En présence de charbon provenant du filtre B (CE), on note par contre à la fois un

Tableau 4

Isolement et identification de quelques souches
présentes sur la colonne témoin
après 15 jours de fonctionnement

Table 4

Isolation and identification of some strains
growing on the reference A column,
put in water 15 days before

A 25 cm de la surface

- . absence de pigments fluorescents dans le milieu de KING B
 - *Pseudomonas* sp : pigment rose diffusible ; gélatine 0
 - *Pseudomonas* sp :
 - *Pseudomonas* sp : nitrites 0 ; gélatine 0
- . présence de pigments fluorescents dans le milieu de KING B
 - *Pseudomonas fluorescens* : gélatine 0
 - *Pseudomonas fluorescens* -r
 - *Pseudomonas fluorescens* : nitrites 0 ; gélatine 0
 - *Pseudomonas fluorescens* : nitrites 0
 - *Chromobacterium violaceum* : pigment non diffusible : violet

A 50 cm de la surface

- . absence de pigments fluorescents
 - *Flavobacterium* : pigment jaune non diffusible
 - *Pseudomonas* sp : souche identique
- . présence de pigments fluorescents
 - *Pseudomonas fluorescens* : souche identique

A 75 cm de la surface

- . absence de pigments fluorescents
 - *Moraxella* sp
 - . présence de pigments fluorescents
 - *Pseudomonas fluorescens* : souche identique
-

léger décrochage des germes de l'adsorbant et un développement des micro-organismes. Cette croissance, en rapport avec la quantité de substrat disponible, passe par un maximum au bout de 6 jours, puis le nombre de germes viables diminue. Enfin, en l'absence de charbon (II), le développement des micro-organismes est moindre, ce qui est en accord avec les données de la littérature (KALINSKE, 1972 ; LEE et JOHNSON, 1979 ; LI et DIGIANO, 1983).

Tableau 5

Nombre de bactéries présentes dans la colonne B,
alimentée par une eau enrichie à 100 mg.l^{-1} de glyoxal.
(Les résultats sont exprimés en nombre de cellules
par gramme de charbon)

Table 5

Number of bacteria growing at different levels in the B-column,
feeded with water enriched of glyoxal (100 mg.l^{-1})
(Results are given in number of cells
by gramme of activated carbon)

Distance du point de prélèvement à la surface	Nombre de cellules
25 cm	12.10^7
50 cm	6.10^7
75 cm	6.10^7

violet

Tableau 6

Evolution en fonction du temps du nombre de germes
présents sur les colonnes de charbon.
Les résultats sont donnés en nombre de cellules
par gramme de charbon Picabiol H 120 ;
les prélèvements ont été effectués à une profondeur de 25 cm ;
le dopage a commencé 15 jours après la mise en service des colonnes

Table 6

Evolution with time of the number of bacteria in the GAC-columns.
Results are given in number of cells by gramme of GAC Picabiol H 120 ;
prelevements are made at a depth of 25 cm ;
enrichment begun 15 days after the put in water of the columns

Date du prélèvement	Colonne A témoin	Colonne B (100 mg.l^{-1} glyoxal)	Colonne C (2 mg.l^{-1} glyoxal)
A la veille du dopage	$2,4 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^6$
1 mois après le début du dopage	$3,5 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^8$	non déterminé
5 mois après le début du dopage	$1,1 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^8$

is micro-
strat
re de
velop-
ic les
; LI

Tableau 7

Isolément et identification de quelques souches
présentes sur la colonne B,
un mois après le début de l'enrichissement
en glyoxal (100 mg.l^{-1}).

Table 7

Isolation and identification of some strains
growing on the B-column,
one month after the beginning of the water enrichment
with glyoxal (100 mg.l^{-1})

A 25 cm de la surface

. absence de pigments fluorescents dans le milieu de KING B

- 11 *Pseudomonas* : nitrites +, gélatine 0
- 12 *Pseudomonas* : nitrites 0, gélatine 0
- 13 *Pseudomonas* : nitrites +, gélatine 0
- 14 *Moraxella* : nitrites 0, gélatine 0

A 50 cm de la surface

. absence de pigments fluorescents dans le milieu de KING B

- 21 *Pseudomonas* : nitrites 0, gélatine 0
- 22 *Pseudomonas* : nitrites 0, gélatine 0
- 23 *Pseudomonas* : pigment orange diffusible
- 24 *Arthrobacter* : pigment jaune non diffusible
- 25 *Flavobacterium* : pigment jaune non diffusible

A 75 cm de la surface

. absence de pigments fluorescents dans le milieu de KING B

- 31 *Flavobacterium* : pigment rose non diffusible
- 32 *Pseudomonas* : nitrites 0, gélatine 0
- 33 *Flavobacterium* : pigment jaune non diffusible
- 34 *Flavobacterium* : pigment orange non diffusible

L'évolution de la teneur en COD est représentée sur la figure 3. Elle diminue très rapidement en présence de bactéries, qu'elles soient libres (I) ou fixées sur le charbon (CE), pour se stabiliser au bout de 3 jours : ceci correspond à une élimination du glyoxal et de l'acide glyoxylique. En présence de charbon vierge (CV), elle ne diminue que légèrement, cette faible diminution pouvant s'expliquer par une adsorption des composés sur le charbon qui représenterait 1,5 mg par gramme environ. La teneur en COD n'évolue pratiquement pas dans la solution-témoin (T).

Dans le cas des essais (CE) et (I), nous confirmons effectivement - comme le montre la figure 4 - une disparition quasi-complète du glyoxal et de l'acide glyoxylique après 3 jours d'incubation à 20°C . On note aussi une légère baisse de la teneur en glyoxal dans les solutions-témoins en présence de charbon vierge (CV) ou sans charbon (T).

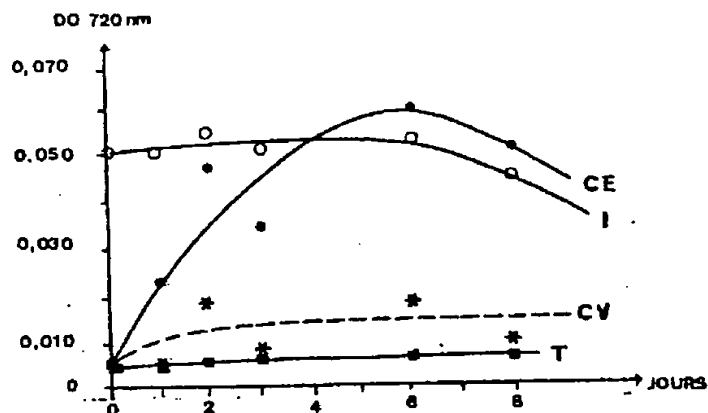


Figure 2

Evolution de la turbidité des solutions de glyoxal à 100 mg.l^{-1} en présence de CAG vierge (CV), ensemencé (CE) ou d'un inoculum (I) ; (T) est la solution-témoin.

Les solutions sont maintenues à 20°C à l'obscurité

Evolution of the turbidity measured in aqueous solutions of glyoxal (100 mg.l^{-1}) in presence of virgin (CV), or sowed GAC (CE) or in presence of an inoculum (I) ; (T) is the reference-solution.

Solutions are kept at 20°C , in darkness

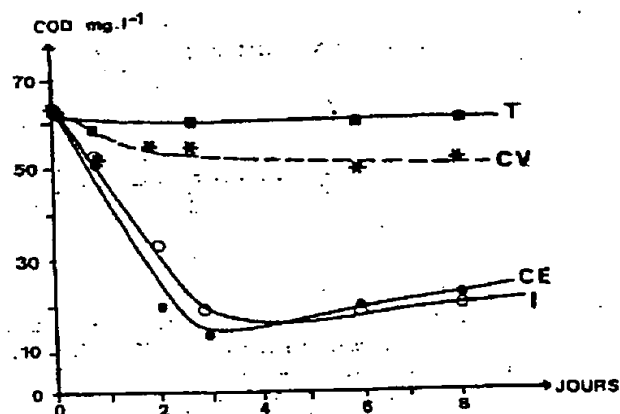


Figure 3

Evolution de la teneur en COD de solutions de glyoxal à 100 mg.l^{-1} , en présence de CAG vierge (CV), ensemencé (CE) ou d'un inoculum (I) ; (T) représente la solution-témoin.

Les solutions sont maintenues à 20°C à l'obscurité

Evolution of DOC content in aqueous solutions of glyoxal (100 mg.l^{-1}), in presence of virgin (CV) or sowed GAC (CE) or in presence of an inoculum (I) ; (T) is the reference-solution.

Solutions are kept at 20°C in darkness

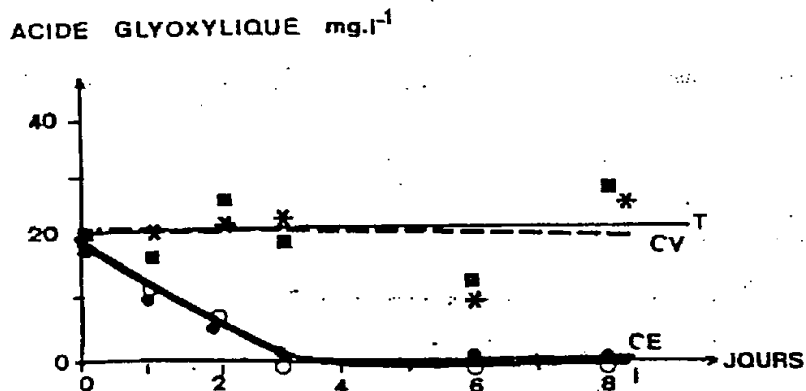
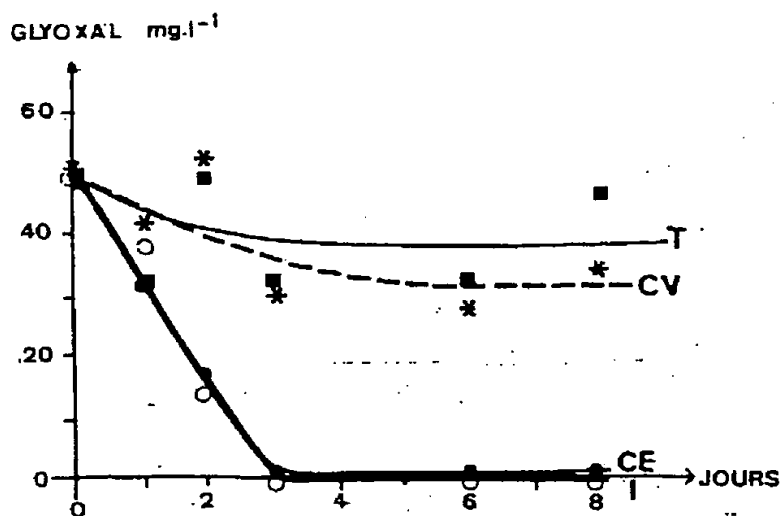


Figure 4

Evolution des teneurs en glyoxal et en acide glyoxylique dans des solutions concentrées maintenues à 20°C à l'obscurité en présence de CAG vierge (CV), ensemencé (CE) ou d'un inoculum (I) ; (T) est la solution-témoin

Evolution of glyoxal and glyoxylic acid contents in concentrated solutions kept at 20°C in darkness in presence of virgin (CV) or sowed CAG (CE) or of an inoculum (I) ; (T) is the reference-solution

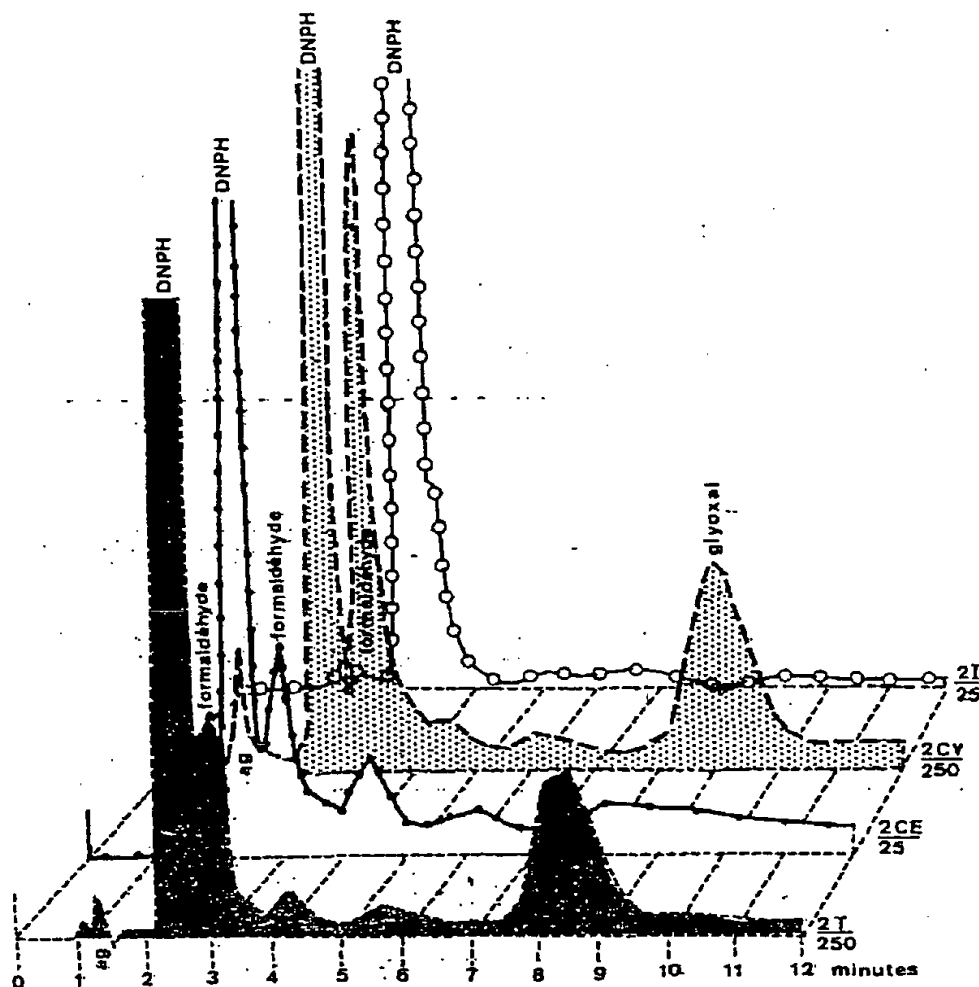


Figure 5

Séparation par HPLC des composés carbonyles présents dans les solutions de glyoxal à 100 mg.l^{-1} , après 8 jours d'incubation à 20°C à l'obscurité : en présence de charbon vierge (CV), ensemencé (CE) et d'un inoculum (I) ; (T) est la solution-témoin. Colonne C_{18} $\mu\text{Bondapak WATERS } 10 \mu$; Volume injecté : $25 \mu\text{l}$, éluant : $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN} : 90/10$; détecteur UV à 340 nm ; sensibilité : $0,05\text{A}$

Separation by HPLC of carbonyls in aqueous solutions of glyoxal (100 mg.l^{-1}), after 8 days of incubation at 20°C in darkness, in presence of virgin (CV) or sowed GAC (CE) or in presence of an inoculum (I) ; (T) is the reference solution. Column C_{18} $\mu\text{Bondapak WATERS } 10 \mu$; Volume injected : $25 \mu\text{l}$; eluant : $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN} : 90/10$; UV detector at 340 nm ; sensibility : $0,05 \text{ A}$

Tableau 9
Dégradation du glyoxal et de l'acide glyoxylique
en présence de CAG ensemencé
provenant des colonnes A (témoin) et B

Table 9
Degradation of glyoxal and glyoxylic acid
in presence of sowed GAC
from the A (reference) or B-columns

DUREE D'INCUBATION	CAG testé	GLYOXAL mg.l ⁻¹	ACIDE GLYOXYLIQUE mg.l ⁻¹	COD calculé mg.l ⁻¹
t = 2 jours	témoin sans CAG	309	154	175
	CAG-B (75 cm)	278	138	158
t = 10 jours	nouveau témoin sans CAG	384	151	206
	(t = 8 jours)			
	CAG-B (25 cm)	95	148	85
	CAG-B (50 cm)	79	219	102
	CAG-B (75 cm)	123	337	157
	CAG-A (25 cm)	57	76	47
t = 17 jours	nouveau témoin sans CAG	356	208	212
	(t = 15 jours)			
	CAG-B (25 cm)	6	112	37
	CAG-B (50 cm)	30	64	32
	CAG-B (75 cm)	29	76	36
	CAG-A (25 cm)	17,6	14	12

Enfin, nous avons essayé de séparer et de doser par HPLC les composés carbonylés présents dans les échantillons après 8 jours d'incubation (figure 5). Nous avons vérifié que le milieu minéral utilisé pour les cultures ne contient pas de composés carbonylés. Mais, en présence de micro-organismes à l'état libre (I), le glyoxal et l'acide glyoxylique disparaissent ; en présence de CAG ensemencé (E), il semblerait que d'autres composés soient aussi relargués. Par contre, en présence de CAG vierge (CV) ou dans le témoin (T), le glyoxal reste toujours présent avec, dans le premier cas, apparition d'une quantité importante de formaldéhyde, la dégradation du glyoxal étant vraisemblablement favorisée au contact du charbon neuf.

Ces essais démontrent bien que le glyoxal et l'acide glyoxylique semblent être éliminés pas biodégradation en milieu aérobie, l'adsorption restant faible, même sur du charbon vierge. Ceci a été aussi confirmé par le fait que l'addition à une solution ensemencée de chlorure mercurique -composé bactéricide- inhibe son évolution. D'autre part, l'acide glyoxylique semble être le premier produit de dégradation du glyoxal, chimiquement instable mais qui subit aussi une biodégradation.

. Souches responsables de la biodégradation

Parmi les micro-organismes identifiés sur le charbon de la colonne B, 4 souches Gram-négatif ont été testées en présence de glyoxal et d'acide glyoxylique (tableau 8) : 1 *Flavobacterium* et 3 *Pseudomonas*. La souche de *Pseudomonas* 22, prélevée à 50 cm de profondeur, est capable de métaboliser en 4 jours le glyoxal et l'acide glyoxylique. Les autres (*Pseudomonas* 11 et 32 ; *Flavobacterium* 33) ont fait disparaître 70 % du COD calculé au bout de 16 jours : il reste encore du glyoxal à une concentration d'environ 160 mg.l^{-1} et de l'acide glyoxylique à 80 mg.l^{-1} .

On voit donc qu'en règle générale, la dégradation des deux composés par les souches isolées est moins efficace que celle réalisée en présence d'un inoculum très diversifié, ceci s'explique si l'on pense qu'on supprime ainsi tous les cométabolismes existant dans le filtre à CAG. De plus, les conditions de nos essais (température, aération, temps de contact, concentration en produits) sont très éloignées de celles d'un filtre en fonctionnement. On pouvait aussi penser que les souches étudiées aient été adaptées à la dégradation des deux produits. C'est pourquoi nous avons comparé les effets sur ces composés d'un mélange de souches provenant de la colonne B et d'un mélange provenant de la colonne témoin A. L'essai a été réalisé sur une solution de glyoxal à 380 mg.l^{-1} , dans des conditions semblables aux essais précédents (tableau 9). Il montre que les composés sont dégradés dans tous les cas, y compris par un ensemble de souches provenant de la colonne témoin. En conséquence, on peut dire que le glyoxal et l'acide glyoxylique sont facilement biodégradables, même par des souches non adaptées.

CONCLUSION

Comme nous avons pu le montrer au cours de travaux antérieurs, (JARRET *et al.*, 1982), le glyoxal, produit d'ozonation de nombreuses molécules, est totalement éliminé à des teneurs voisines de $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ par un filtre à CAG, à la condition que la vitesse de filtration reste inférieure ou égale à 5 m.h^{-1} , c'est-à-dire si le temps de contact est supérieur ou égal à 12 minutes.

Nous avons étudié ici plus précisément le mode d'élimination de ce composé au cours de la filtration.

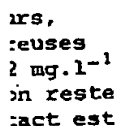
En solution aqueuse, le glyoxal n'est pas stable : il se dégrade spontanément en acide glyoxylique puis en formaldéhyde. De ce fait, lorsqu'on veut étudier le comportement du glyoxal sur le filtre, et qu'on réalise pour cela un enrichissement des eaux d'entrée, on constate que cette addition s'accompagne toujours d'un apport d'acide glyoxylique, dans une proportion de 40 à 50 % en carbone. Ceci complique les interprétations et limite quelque peu la portée de notre étude. Nous avons montré cependant que l'élimination de carbone organique passe de 18 % sur un filtre-témoin à 40 % sur un filtre dopé ; le glyoxal est éliminé à 18,6 % pour le dopage le plus fort et à 85,3 % pour le dopage le plus faible ; l'acide glyoxylique est, quant à lui, éliminé à 22,6 % dans le premier cas, à 58,3 % dans le second ; dans le cas d'un enrichissement en ce produit seul, il est éliminé, pour de faibles concentrations, à 77 % ; les abattements en oxydabilité varient entre 12,6 et 25,3 % ; le pH n'évolue que peu ou pas du tout.

donne B,
d'acide
souche
le méta-
: [Pseu-
du COD
concen-
-1

composés
à pré-
sente
filtre à
son,
s de
que les
produits.
un
ovenant
de glyo-
céments
les cas,
moins. En
sont

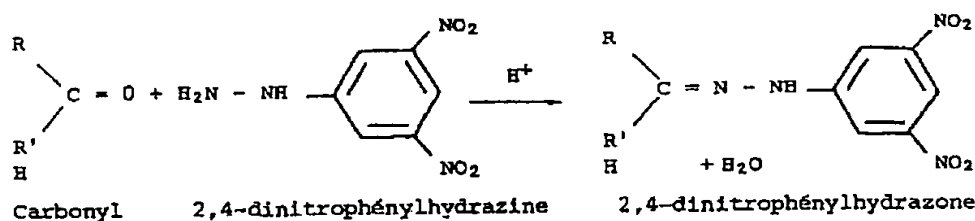
ANNEXE 1 : protocoles expérimentaux appliqués pour l'analyse chimique
des solutions de glyoxal et d'acide glyoxylique

Les solutions concentrées de glyoxal sont dosées par titrimétrie ; ce dosage est basé sur la réaction de CANNIZARO :



grade
Fait,
s, et
cons-
ide givo-
plique
tude. Nous
passe de
al est
le dopage
à 22,6 %
enrichisse-
ntrations,
25,3 % ;

La méthode de WELLS (1966) est basée sur la formation d'un dérivé caractéristique coloré des aldéhydes ou cétones avec la 2,4-dinitro-phénylhydrazine, en milieu acide selon le schéma suivant :



Elle a été adaptée comme suit aux teneurs rencontrées dans nos échantillons : avant l'analyse, les eaux de la colonne B sont diluées 20 fois avec celles de la colonne-témoin et, comme l'addition d'acide glyoxylique modifie le pH, les échantillons sont tout d'abord ajustés à pH 2,5 au moyen d'acide chlorhydrique 0,01 N. On introduit alors une partie aliquote correspondant à 2 ml dans une éprouvette de 30 ml et on ajoute 2 ml de réactif (2,4-DNPH à 0,1 % dans MeOH). On opère de la même façon sur les échantillons provenant des colonnes A, C, D sans dilution préalable. Après 30 min. à 20°C, on ajoute 10 ml de potasse à 10 % dans l'alcool méthylique, puis on complète à 20 ml avec de l'eau purifiée.

Dans ces conditions, le glyoxal donne un dérivé violacé absorbant à 575 nm ; l'acide glyoxylique un dérivé brun-roux absorbant à 460 nm. Au bout de 10 min., la lecture est faite à ces 2 longueurs d'onde par rapport à un essai à blanc réalisé dans les mêmes conditions. On tirera les concentrations en glyoxal et en acide glyoxylique, exprimée en mg.l^{-1} , du système d'équations :

$$\begin{bmatrix} \text{DO} \\ \text{ech 575} \\ \text{DO} \\ \text{ech 460} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,093 & 0,006 \\ 0,025 & 0,027 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \text{glyoxal} \\ \text{mg.l}^{-1} \\ \text{ac.glyox.} \\ \text{mg.l}^{-1} \end{bmatrix}$$

REMERCIEMENTS

Nous remercions la Compagnie Générale des Eaux, l'Agence Financière de Bassin Seine-Normandie et le Syndicat des Communes de la Banlieue Parisienne, pour l'aide financière et matérielle qui nous a été apportée.

Nous tenons à remercier aussi Monsieur le Professeur J. RIVIERE de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon, pour les nombreux conseils qu'il nous a donnés en microbiologie, ainsi que Madame E. BESSON, Chargé de Recherches à l'INRA, qui a bien voulu participer directement à ce travail.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AFNOR, (1983), *Eaux, méthodes d'essais*, NF T 90.018, Recueil des Normes Françaises, Paris.

BENEDEX A., (1979), The effect of ozone on activated carbon adsorption : a mechanistic analysis of water treatment data, *Ozoneus*, 6 (1), 1-6.

BUCHANAN R.E., GIBBONS N.R., (1974), *Bergey's manual of determinative bacteriology*, 8th ed., The Williams and Wilkins Co, Baltimore.

DOCKNER T., (1976), Glyoxylsäure, *Ullman's Encykl. Techn. Chem.*, 4 (12), 381.

FIESSENGER F., (1979), Le charbon actif biologique, mythe ou réalité, *Aqua*, 2, 5-7.

FIESSENGER F., (1981), Progrès récents dans l'utilisation du charbon actif pour le traitement des eaux potables. *Eau Ind.*, 53, mars, 23-33.

GILBERT E., (1973), Reactions of ozone with organic compounds in dilute aqueous solutions : identification of their oxidation products, 1st Internat. Symp. on Ozone for water and wastewater treatment, IOI, New-York, 226-241.

GILBERT E., (1980), Reaction of ozone with trans-trans muconic acid in aqueous solution, *Water Res.*, 14, 1637-1643.

GOULD J., WEBER W., (1976), Oxidation of phenols by ozone, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 48 (1), 47-60.

GUETTE J.P., MATTIODA G., METIVIER B., (1982), Le glyoxal, une molécule très fonctionnelle, I : préparations, propriétés, *Act. Chim.*, mai, 23-31.

JARRET M., (1982), *Les micropolluants des eaux de surface : leur élimination par ozonation et filtration sur CAG. Cas de la molécule de phénol*. Thèse de Docteur-Ingénieur, INA-PG, Paris, 12 juillet, 182 pages.

JARRET M., BOURBIGOT H.M., BERMOND A., DUCAUZE C., (1982), Elimination du phénol et de ses produits de dégradation au cours de l'ozonation et de la filtration sur CAG, *Rev. fr. Sci. Eau*, 1, 345-358.

JARRET M., BERMOND A., DUCAUZE C., (1983), Application de la chromatographie liquide à la détermination des produits formés par ozonation de solutions aqueuses de phénol, *Analusis*, 11 (4), 185-189.

KALINSKE A., (1972), Enhancement of biological oxidation of organic wastes using activated carbon in microbial suspensions, *Water Sewage Works*, 6, 62-64.

LAPPIN G., CLARK L., (1951), Colorimetric method for determination of traces of carbonyl compounds, *Anal. Chem.*, 23 (3), 541-542.

LZE J., JOHNSON W., (1979), Carbon slurry activated sludge for nitrification-denitrification, *J. Water Works Assoc.*, 51 (1), 111-126.

LI A.Y., DIGIANO P.A., (1983), Availability of sorbed substrate for microbial degradation on GAC, *J. Water Works Assoc.*, 55 (4), 392-397.

LÖSCH D., (1976), Glyoxal, *Ullman's Encykl. Techn. Chem.*, 4 (12), 377-380.

MATTIODA G., METIVIER B., GUETTE J.P., (1982), Le glyoxal, une molécule très fonctionnelle, II : utilisations industrielles, *Act. Chim.*, juin-juill., 33-40.

MEYBECK M., (1985), Variabilité dans le temps de la composition chimique des rivières et de leur transport en solution, *Rev. fr. Sci. Eau*, 4, 93-121.

REUTER J.H., PERDUE E.H., (1977), Importance of heavy metal organic matter interactions in natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 325-336.

RICHARD Y., (1978), Ozone et application, 2ème Séminaire du GRUTTEE, Paris, 28-29 nov.

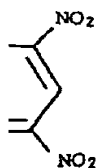
SALOMAA P., (1956a), Two volumetric methods for the determination of glyoxal, *Acta Chem. Scand.*, 10, 306-310.

SALOMAA P., (1956b), The kinetics of the Cannizzaro reaction of glyoxal, *Acta Chem. Scand.*, 10, 311-319.

SANDERS E., SCHUBERT J., (1971), Spectrophotometric analysis of carbonyl compounds in the presence of carbohydrates without prior separation, *Anal. Chem.*, 43 (1), 59-62.

SONTHEIMER H., (1976), Neue Technologien und Trinkwasser Qualität, *gwf Wasser/Abwasser*, 117, (120), 51-55.

SUFFET I., (1980), An evaluation of activated carbon for drinking water treatment : a National Academy of Science Report, *J. Am. Water Works Assoc.*, 72 (1), 41-50.



irazone

échantil-
0 fois
lyoxyli-
pH 2,5
artie
n ajoute
me façon
on préa-
dans
ifiée.

rbant à
0 mm.
de par
m tirera
en

-1

-1

nancièr
nlieue
é apportée.

IERE de
ux conseils
ON, Chargé
t à ce

WELLS C., (1966), The spectra of 2,4 dinitrophenylhydrazone anions and the determination of carbonyl compounds in dilute aqueous solution, *Tetrahedron*, 22, 2685-2693.

YAMADA R., SAMIYA I., (1980), Identification of products resulting from ozonation of organic compounds in water, *Ozone Sci. Eng.*, 2, 251-260.

YAMAMOTO Y., NIKI E., SHIOKAWA H., KAMIYA Y., (1979), Ozonation of organic compounds - 2 : ozonation of phenol in water, *J. Org. Chem.*, 44, 2137-2142.